

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-340732

(43)Date of publication of application : 22.12.1998

H01M 8/02

C08L 27/12

C08L 61/06

(21)Application number : 09-165210

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC

(22)Date of filing : 06.06.1997

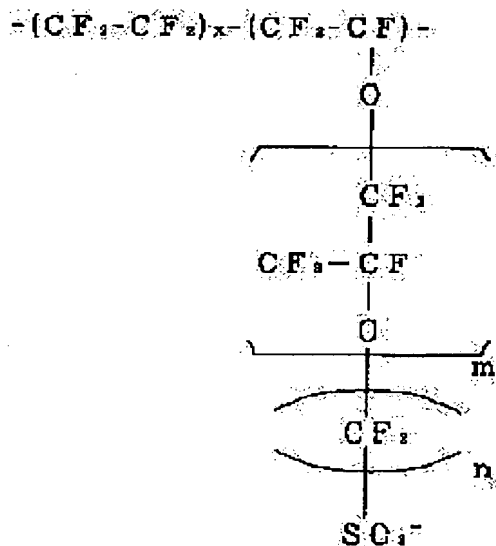
(72)Inventor : HAMAMURA KYOKO
ASAOKA MASAHIKO
KAWAHARA KAZUO

(54) SOLID ELECTROLYTE COMPOSITE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid electrolyte composite film with high mechanical strength and capable of forming a thin film by forming a three-dimensional network by cross linking reaction of a crosslinkable polymer in a carbon fluoride organic polymer electrolyte to reinforce the composite film.

SOLUTION: A carbon fluoride family organic polymer electrolyte (for example, perfluorocarbon sulfonic acid family resin represented by the formula) and a crosslinkable polymer (resol type liquid phenol resin, etc.), are mixed into a liquid state. The ratio of the organic polymer electrolyte and the crosslinkable polymer is 1–99 wt.% crosslinkable polymer to 99–1 wt.% organic polymer electrolyte. After a solvent is removed, the crosslinkable polymer is cured, and a three-dimensional network is formed in the carbon fluoride organic polymer electrolyte by a three-dimensional skeleton. A water-containing state is made uniform, and a solid electrolyte composite film easy to control the water content is obtained and used in a solid polymer fuel cell with high a density electricity output.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3578307

[Date of registration]

23.07.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-340732

(43)公開日 平成10年(1998)12月22日

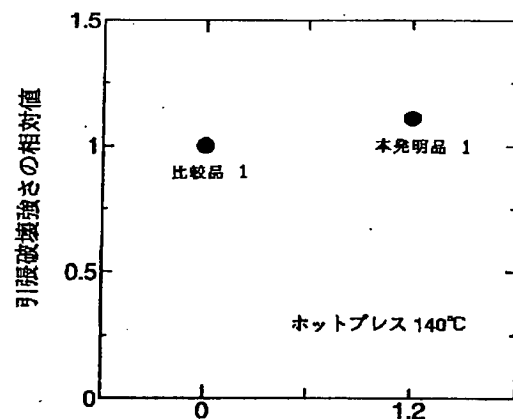
(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	F I	
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P
C 0 8 L 27/12		C 0 8 L 27/12	
61/06		61/06	
審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 8 頁)			
(21)出願番号	特願平9-165210	(71)出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
(22)出願日	平成9年(1997)6月6日	(72)発明者	浜村 恭子 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72)発明者	朝岡 賢彦 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72)発明者	河原 和生 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 上野 登

(54)【発明の名称】 固体電解質複合膜

(57)【要約】

【課題】電気抵抗が低く、イオン導電性に優れたパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーの固体電解質膜を薄膜化することによって、水管理を容易にすることをねらい、機械的強度に優れたミクロな分子レベルでの強化複合材としての固体電解質複合膜を提供すること。

【解決手段】パーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーの有機高分子電解質(ナフィオン)を主成分とし、これに架橋型ポリマー(レチトップPL2243)をブレンドし、その架橋型ポリマーの架橋反応による三次元網目構造をパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーの有機高分子電解質中に形成し、膜を補強する。

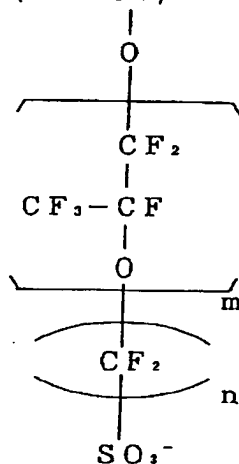
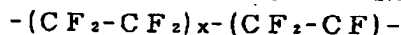


複合膜中のフェノール樹脂の含有率(wt%)

フェノール樹脂との複合膜の引張破壊強さ

(フェノール樹脂0wt%を1とした相対的な比較)

【0003】そこでこの種の固体高分子型燃料電池の電



【0007】このような固体電解質膜材料（イオン交換膜）としてデュポン社製の商品名「ナフィオン」（登録商標）等が知られている。その物理的特性は、この電解質膜の膜厚が50～200 μm程度とした時の単位面積当りの電気抵抗が0.05～0.4 Ω程度となり、その単位面積当りのイオン導電率が25℃で $5 \times 10^{-2} \sim 1$

【化1】

【0010】電解質膜を適切な含水状態に保つには、加湿器等の補機による方法と電解質の薄膜化による方法が挙げられる。まず補機による場合には電解質の乾燥に対してはバブラー等の加湿器で反応ガスを加湿し、逆に水過剰に対してはブロー等により空気流量を増加させ排水

を促進し、水分管理がなされている。

【0011】一方、薄膜化については、「ナフィオン」系材料に補強材を入れた各種の複合電解質膜も既に提案されており、例えば、特公平4-58822号公報には含フッ素系イオン交換膜に多孔性繊維による補強材を施しこの補強材中に含フッ素系モノマーが重合されて形成された電解質膜材料が開示され、さらに特開平6-231780号公報にはスルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体をパーフルオロカーボン重合体繊維で補強した電解質膜材料が開示されている。

【0012】そしてこれらの公報に示されたものはいずれも繊維強化複合材であるが、これ以外に例えば、特開平6-196016号公報には、ポリエーテルの三次元網目構造中に有機酸、多酸等が導入されたものが開示され、また特開平6-76838号公報にはパーフルオロスルホン酸を用いたものではないが、ポリビニルアルコール等のエーテル結合をした高分子アルコール架橋鎖の三次元網目構造にポリスチレンスルホン酸等の有機高分子電解質を保持したものが開示されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、電解質

	気体透過係数 ($\times 10^{-11} \text{mol/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$)	
	水素 (H_2)	酸素 (O_2)
多孔質PTFEを補強材とした電解質膜	2.5~59.1	1.4~20.3
ナフィオン (未処理市販膜)	1.3	0.96
本発明品1	1.8	1.0
本発明品4	1.7	0.9
比較品1	1.9	1.0
比較品2	1.8	1.0

【0016】また特公平4-58822号公報、特開平6-231780号公報に開示された電解質膜材料も、分子レベルにまで材料特性の改善を要求したものではなく、補強材の孔内への電解質の充填というマクロ的な手法によって機械的強度を高めるようにしたものであり、分子レベルにおける材料特性の本質的な改善が図られていない。すなわち、電解質膜材料の本質的な改善を図るためには、さらにミクロな状態（分子レベル）での三次元網目構造による補強機能を有する高分子材料を導入することが必要であると考えられる。

【0017】さらに上記した特開平6-196016号公報、特開平6-76838号公報に開示された電解質膜材料は、いずれも架橋がエーテル結合によるものである他、三次元網目構造を形成する場合における架橋反応に時間がかかりすぎるという問題点がある。ちなみに特開平6-196016号公報に開示された電解質膜の場合には架橋反応に15時間（温度100℃）掛かり、特開平6-76838号公報に開示された電解質膜の場合

の水管理のため、前述のバブラー、プロア等を用いると補機動力の増大により小型化して車に搭載するには不利となる。電解質を薄膜化すると、水の逆拡散が促され、電解質中の含水状態を均一化することはできるが、電解質膜の機械的強度の低下やケミカルショート（アノードの水素とカソードの酸素が膜を透過して反応する）の発生等が引き起こされることがあり、燃料電池の運転上の信頼性に問題がある。

【0014】一方、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等の多孔性繊維や繊維で補強した電解質膜（上記した特公平4-58822号公報、特開平6-231780号公報等）は、例えば、その湿潤、乾燥のサイクルでの電解質の膨潤と収縮により、補強材と電解質との間で界面剥離が発生し、ケミカルショートを起こす可能性がある。実際に気体透過係数を測定してみると表1に示したように、多孔性PTFEを補強材とした電解質膜は、「ナフィオン」に比べてその値が大きくなっており、十分な信頼性があるとはいえない。

【0015】

【表1】

には架橋反応に24時間（温度120℃）掛かる。

【0018】本発明の解決しようとする課題は、電気抵抗が低く、イオン導電性に優れたパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーの固体電解質膜を薄膜化することによって水管理を容易にすることをねらい、機械的強度に優れたミクロな分子レベルでの強化複合材としての固体電解質複合膜を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために本発明の固体電解質複合膜は、架橋ポリマーからなる三次元の骨格と、該三次元の骨格によって強化されたフッ化カーボン系の電解質からなることを要旨とするものである。

【0020】この場合にパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーの有機高分子電解質としては、デュボン社製の商品名「ナフィオン」（登録商標）が挙げられる。この「ナフィオン」の特徴その他については、上述したのでその説明を省略する。またこの他の好適な有機高分

子電解質の例として高分子骨格がその全てあるいは一部がフッ素化されたフッ化炭素系あるいは炭化水素系であって、イオン交換基が陽イオン交換型にあつてはスルホン酸、カルボン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸あるいはフェノール等、陰イオン交換型にあつては1, 2, 3, 4級アミン等であるものが挙げられる。特に、骨格が非架橋のため、架橋による構造上の強化ができないものを用いると、本発明の効果が大きく、好ましい。

【0021】架橋型ポリマーとしては、熱硬化性のフェノール樹脂が適用され、例えば群衆化学工業社製のレゾール型液状フェノール樹脂「レチトップPL2243」、同じくレゾール型液状フェノール樹脂「レチトップPL4523」が好適なものとして挙げられる。その他にも、ジアリルフタレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂等が挙げられ、上記の高分子電解質との相溶性があるものが望ましい。

【0022】そして有機高分子電解質と架橋型ポリマーとの比率は、高分子電解質99～1重量%に対して架橋型ポリマー1～99%の広範囲な混合組成をとることができる。

【0023】本発明に係る固体電解質複合膜は、次のようにして作製される。すなわち、まず、フッ化カーボン系の電解質と架橋型のポリマーとを液体状態で混合する。そして溶媒除去後に該架橋型のポリマーを硬化し、該フッ化カーボン系の電解質を架橋型ポリマーの三次元骨格によって強化する。これにより、本発明に係る固体電解質複合膜が得られる。

【0024】上記構成を有する固体電解質膜型複合膜によれば、架橋型ポリマーの架橋反応による三次元網目構造をパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーの有機高分子電解質中に形成するものであるから、その架橋鎖網目状構造により固体電解質複合膜の機械的強度が高くなり、その分固体電解質膜の膜厚を薄くすることができる。この薄膜化により、電解質膜中の含水状態を均一にすることができ、その水管理が容易になる。適切な含水状態となることによって、膜の抵抗の低減と、フラッジの防止ができ、補機動力が軽減される。さらに、膜厚を薄くすることによる膜抵抗の低減もできる。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。本実施例として固体電解質複合膜をいくつかの条件により作製した。以下に各実施例及び比較例について説明する。

【0026】まず初めに有機高分子電解質と架橋型ポリマーとを適当な混合比で超音波を当てながらブレンドする。次いでブレンドした混合物を放置しておき溶媒を蒸発除去する。その後、所定の温度(140～170℃)及び圧力(50kg/cm²)の環境下で数分～数十分間程度、ホットプレス機を用いて加熱による架橋反応の

促進により固体電解質複合膜が得られる。さらに一般的には、高分子電解質と架橋型ポリマーの前駆体(架橋前の状態のモノマー、オリゴマー等)を混合し(攪拌、超音波振動、混練等)、溶媒を除去した(蒸発、加熱、減圧等)後、架橋反応させて(加熱、照射、架橋剤等)、複合膜を得る。

【0027】(実施例1)架橋型ポリマーとして群衆化学工業社製のレゾール型液状フェノール樹脂「レチトップPL2243」と、有機高分子電解質としてデュボン社製のパーフルオロカーボンスルホン酸系樹脂「ナフィオン」の5%溶液とを、重量比PL2243:ナフィオン=1:80(フェノール樹脂量1.2wt%)で超音波をかけながら10分間ブレンドした。その後、テフロン基板上で25℃下でそのまま二晩放置して溶媒を蒸発除去した。そしてホットプレス機を用いて温度140℃、圧力50kg/cm²の条件下で13分間(昇温3分・保持10分)、加熱硬化処理を行い膜厚約30μmの固体電解質複合膜を「本発明品1」として得た。

【0028】(実施例2)「レチトップPL2243」と「ナフィオン」の重量比をPL2243:ナフィオン=1:40(フェノール樹脂量2.4wt%)、ホットプレス機を用いることなく温度140℃の条件下で13分間(昇温3分・保持10分)、加熱硬化処理を行った以外は、実施例1と同様にして処理を行い膜厚約30μmの固体電解質複合膜を「本発明品2」として得た。

【0029】(実施例3)架橋型ポリマーとして群衆化学工業社製のレゾール型液状フェノール樹脂「レチトップPL4523」と、有機高分子電解質としてデュボン社製のパーフルオロカーボンスルホン酸系樹脂「ナフィオン」の5%溶液とを、重量比PL4523:ナフィオン=1:80(フェノール樹脂量1.2wt%)で超音波をかけながら10分間ブレンドした。その後、テフロン基板上で25℃下でそのまま二晩放置して溶媒を蒸発除去した。そしてホットプレス機を用いて温度170℃、圧力50kg/cm²の条件下で13分間(昇温3分・保持10分)、加熱硬化処理を行い膜厚約30μmの固体電解質複合膜を「本発明品3」として得た。

【0030】(実施例4)「レチトップPL4523」と「ナフィオン」の重量比をPL4523:ナフィオン=1:40(フェノール樹脂量2.4wt%)とした以外は、実施例3と同様にして処理を行い固体電解質複合膜を「本発明品4」として得た。

【0031】(実施例5)ホットプレス機を用いることなく温度170℃の条件下で13分間(昇温3分・保持10分)、加熱硬化処理を行った以外は実施例4と同様にして処理を行い固体電解質複合膜を「本発明品5」として得た。

【0032】(比較例1)デュボン社製「ナフィオン」の5%溶液を、テフロン基板上で25℃下でそのまま二晩放置することにより溶媒を蒸発除去した。そしてホッ

トプレス機を用いて温度140℃、圧力50kg/cm²の条件下で13分間(昇温3分・保持10分)、加熱処理を行い膜厚約30μmの固体電解質膜を「比較品1」として得た。

(比較例2) 温度条件を170℃とした以外は、比較例1と同様にしてホットプレス機を用いて加熱処理を行い膜厚約30μmの固体電解質膜を「比較品2」として得た。

【0033】次いで本発明の反応生成物である固体電解質複合膜について、引張破壊強さの測定を行った。この引張破壊強さの測定は、本発明品1、4及び比較品1、2についてなされたものであり、図2は比較品1に対する本発明品1の引張破壊強さの相対値を示したものであり、これによって、本発明品1の機械的強度が高くなったことが示される。

【0034】図3は比較品2に対する本発明品4の引張破壊強さの相対値を示したものであり、これによっても本発明品4の機械的強度が高くなったことが示される。これにより上述と同様に、高分子電解質としての「ナフィオン」にブレンドされた架橋型ポリマーとしての「レヂト

ップPL4523」が架橋反応し、この架橋反応によって三次元網目構造が「ナフィオン」中に形成されたことにより機械的強度が高くなったことが判明した。

【0035】高分子電解質(ナフィオン)に架橋型ポリマー(レヂト

ップPL2243、PL4523)を用いて作製した「ナフィオン」のみの単独膜である比較品1、2について気体透過係数を測定した。これについて図4及び図5を参照して説明する。図4は架橋型ポリマーとして「レヂト

ップPL2243」を用いた場合であり、図5は架橋型ポリマーとして「レヂト

10

20

30

40

50

【0038】これらの図に示したように「ナフィオン」に架橋型ポリマーをブレンドして電解質膜を複合化しても気体透過係数が上がらないことが判明した。しかも本発明品1、4のいずれの気体透過係数も比較品1、2それぞれの気体透過係数よりも若干減少している。これにより固体高分子型燃料電池の電解質として用いた場合、水素ガス、酸素ガスを分けるセパレータとしての機能が向上していることが判明する。本発明品によれば従来の多孔性PTFEを補強材とした電解質膜のようなマクロな補強材を入れたものに較べればその気体透過係数が飛躍的に小さいためケミカルショート

の発生の恐れが回避されることになる。

【0039】以上説明した本実施例によれば、パーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーにフェノール樹脂等の架橋型ポリマーがブレンドされることによりパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマー単独の膜よりも機械的強度の高い複合膜が得られる。これにより固体高分子型燃料電池において固体高分子電解質の薄膜化が可能になり、電解質の水分管理も容易になる。したがって膜中水分と膜厚とに制限を受けるイオン交換膜の抵抗の低減と、フラッドの防止ができ、補機動力が軽減される。さらにポリマーのブレンドによる補強のため界面剥離等の問題が引き起こされることがない。

【0040】本発明は、上記した実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。例えば上記した実施例においては、配合量(重量%)を1.2wt%と2.4wt%に限って電解質膜を作製したがこれに限られることなく他の配合量(重量%)によって作製するものであってもよい。また架橋反応時の温度条件や加圧条件を変えたり、あるいはこれらの条件の組合せを変えることによってさらに機械的強度に優れた固体電解質複合膜を得ることも勿論本発明の範囲内に含まれるものである。

【0041】

【発明の効果】本発明の固体電解質複合膜によれば、パーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーの有機高分子電解質中に架橋型ポリマーの架橋反応による三次元網目構造を形成し、これが膜を補強するので機械的強度が向上し、薄膜化が可能となる。これにより、電解質の水分管理が容易になり、また電気抵抗値を低く抑えることもできるといって高密度電気出力の固体高分子型燃料電池が得られることになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】パーフルオロカーボンスルホン酸の高次構造を示した図である。

【図2】固体電解質複合膜中の架橋型ポリマー材料であるフェノール樹脂の有無による引張破壊強さの相対比較(ホットプレス温度140℃)を示した図である。

【図3】固体電解質複合膜中の架橋型ポリマー材料であるフェノール樹脂の有無による引張破壊強さの相対比較

(ホットプレス温度170℃)を示した図である。

【図4】固体電解質複合膜中の架橋型ポリマー材料であるフェノール樹脂の有無と気体透過係数(ホットプレス温度140℃)との関係を示した図である。

【図5】固体電解質複合膜中の架橋型ポリマー材料であるフェノール樹脂の有無と固体電解質複合膜の気体透過

係数との関係(ホットプレス温度170℃)を示した図である。

【図6】固体高分子型燃料電池の発電メカニズムを示した図である。

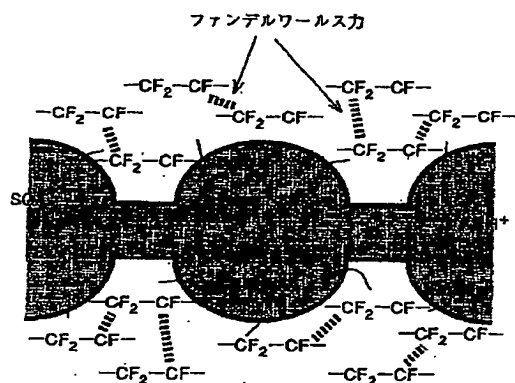
【表2】

	PL2243: ナフィオン (重量%)	引張破壊強さ (kgf/mm ²)				評 価
		1回目	2回目	3回目	平均値	
本発明品 1	1:80 (1.2wt%)	3.76	3.81	3.67	3.75	△
本発明品 2	1:40 (2.4wt%)	4.87	4.44	4.87	4.73	○
比較品 1	すべてナフィオン	3.18	3.36	3.57	3.37	×

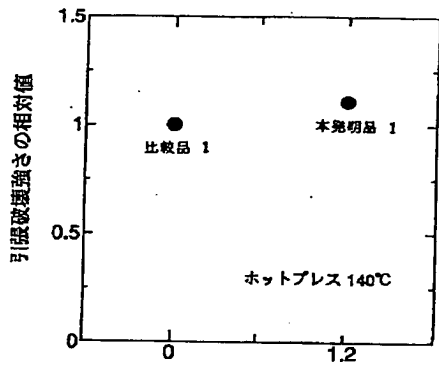
【表3】

	PL4523: ナフィオン (重量%)	引張破壊強さ (kgf/mm ²)				評 価
		1回目	2回目	3回目	平均値	
本発明品 3	1:80 (1.2wt%)	4.53	4.31	4.89	4.58	○
本発明品 4	1:40 (2.4wt%)	5.32	5.39	5.33	5.35	◎
本発明品 5	1:40 (2.4wt%)	5.31	5.65	5.03	5.33	◎
比較品 2	すべてナフィオン	4.09	4.38	4.50	4.32	○

【図1】

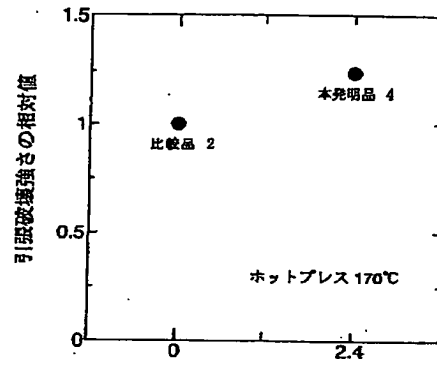


【図2】



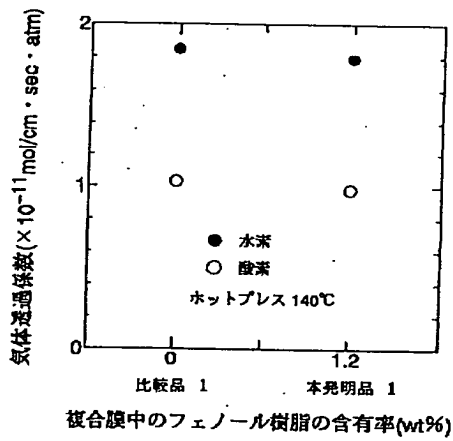
複合膜中のフェノール樹脂の含有率(wt%)
フェノール樹脂との複合膜の引張破壊強さ
(フェノール樹脂0wt%を1とした相対的な比較)

【図3】



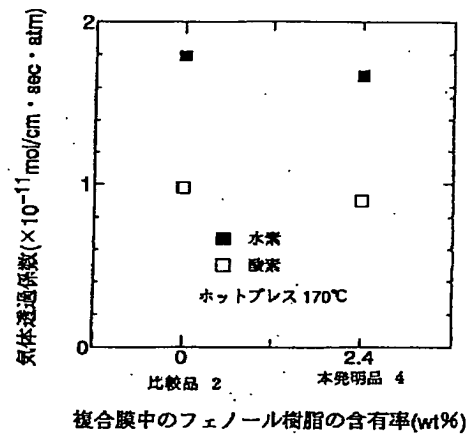
複合膜中のフェノール樹脂の含有率(wt%)
フェノール樹脂との複合膜の引張破壊強さ
(フェノール樹脂0wt%を1とした相対的な比較)

【図4】



複合膜中のフェノール樹脂の含有率(wt%)
フェノール樹脂との複合膜の気体透過係数

【図5】



複合膜中のフェノール樹脂の含有率(wt%)
フェノール樹脂との複合膜の気体透過係数

【図6】

